

Universidade de Brasília



**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADOR DE PdCu/C
PARA USO EM ÂNODOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE
HIDRAZINA**

DRYADE FERREIRA DE PAULA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Orientador: José Joaquín Linares León

Brasília, 3 de julho de 2017

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADOR DE PdCu/C PARA USO EM ÂNODOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE HIDRAZINA

Trabalho de conclusão de curso apresentado
para obtenção do título de bacharel do curso de
Química Tecnológica da Universidade de
Brasília

Prof orientador: José Joaquín Linares León
Brasília, 2017

Dedico este trabalho aos meus avós, Wanda de Paula,
José de Paula (*in memorian*), Almerinda Ferreira (*in memorian*),
Raimundo Ferreira (*in memorian*); que tanto sonharam e me
incentivaram a seguir meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Silvia e Rui, pelo amor, carinho e suporte desde o início desta graduação. À eles todo meu amor e obrigado por tudo feito por mim até hoje.

À minha família pelo suporte e incentivo.

O meu muitíssimo obrigada ao meu orientador José Joaquín Linares León, pela atenção, paciência e confiança para a realização deste trabalho. Agradeço ao meu co-orientador Rudy Crisafulli por todo tempo destinado a me ajudar em todas as etapas deste trabalho, e por toda transmissão de conhecimentos.

Aos meus amigos e colegas da UnB do 1º/2013, obrigada pela amizade, pelos conselhos, pela ajuda e por todo o companheirismo nas horas difíceis. Um abraço especial para Amanda Monteiro, Daniel Andrade, Gabriela Novais, Jhonnata Alves e Nayara Azevedo, que acompanharam esta caminhada de perto. Fica aqui o meu imenso obrigada.

Às minhas amigas de infância Aline Machado e Ana Luíza Nicoletti, pelo apoio externo, que sempre estiveram comigo para o que precisasse.

À equipe da Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ-UnB) por todo suporte com as análises necessárias.

Resumo

O estudo de células a combustível surgiu com a necessidade de novos recursos de energia e de tecnologias tendo em vista a atual escassez dos recursos energéticos. Uma célula a combustível é basicamente um dispositivo de conversão de energia química em energia elétrica de forma direta, tendo uma vasta aplicação. As células que utilizam PEMFC – *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*, são as que apresentam maior densidade de potência e também fazem parte da classe das células que têm uma baixa faixa de temperatura para sua operação.

Uma célula a combustível geralmente utiliza como combustível o hidrogênio. A hidrazina é um líquido combustível que já vem sendo estudado em células a combustível de baixas temperaturas como alternativa ao uso do hidrogênio, possuindo vários pontos positivos a seu favor: i) em sua eletro-oxidação não há produção de CO_2 , e ii) não ter produção de espécies que envenenam os eletro-catalisadores através de uma forte adsorção superficial. Devido à baixa faixa de temperatura de operação, é necessário o uso de eletrocatalisadores, podendo ser formados por Au, Pt, Pd Ag e tendo como base o Cu.

Foram sintetizados catalisadores com três tipos diferentes de proporção metálica Pd/Cu, sendo todos com uma porcentagem de metal de 20% e 80% carbono. Depois de prontos, foram feitas as caracterizações por DRX e avaliação da composição.

A seguinte etapa foi executada mediante a montagem de um esquema de célula a combustível. Após a montagem foi testado o desempenho da célula com ajuda de um potenciostato/galvanostato disponível na Central Analítica do Instituto de Química, e um sistema experimental desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos.

O objetivo geral do presente trabalho é executar o projeto de uma célula combustível e testar seu desempenho com os catalisadores de paládio (Pd), em variadas proporções da liga metálica com cobre (Cu) sintetizados para o estudo. Em virtude disso tendo como resultados mais significativos, temos em destaque a síntese dos eletrocatalisadores, sua caracterização físico-química, e a demonstração da proporção Pd/Cu mais adequada para o máximo desempenho da célula.

Abstract

The study of fuel cells came up with a need for new energy sources and technologies in view of the current scarcity of energy resources. A fuel cell is basically a device of conversion of chemical energy into electricity directly, having a wide application. Fuel cells that use PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell, have a higher power density and are also part of the class of cells that have a low temperature range for their operation.

A fuel cell usually uses hydrogen as fuel. Hydrazine is a liquid fuel that is under study in cells with low temperature as an alternative to the utilization of hydrogen, having several positive points to its advantage: i) in its electro-oxidation, there is no CO₂ production, and ii) no production of species that poison the electro-catalysts through a strong surface adsorption. Due to the low operating temperature range, it is necessary to use electrocatalysts. These catalysts can be formed by Au, Pt, Pd Ag all based on Cu.

Catalysts with three different proportions of the Pd/Cu metal were synthesized, all with a metallic percentage of 20% and 80% of carbon. Once prepared, some characterizations were made by XRD and EDX.

The next step was the setup of a fuel cell scheme. The cell performance was tested with aid of a potentiostat/galvanostat available at the Analytical Center of the Institute of Chemistry (CAIQ-UnB), and an experimental system developed at the Laboratory of Chemical Process Development.

The general goal of the present project is to perform the design of a fuel cell and test its performance with the palladium (Pd) catalysts, in various proportions with copper (Cu). Due to this, the most significant results are the synthesis of the electrocatalysts, their physico-chemical characterization and the analysis of the most adequate Pd/Cu ratio in order to maximize the electrochemical performance.

Lista De Figuras

Figura 1. Esquema básico de célula a combustível

Figura 2. Esquema dos principais tipos de FC's e seus respectivos ions de transporte e gases reagentes

Figura 3. Esquema de uma PEMFC.

Figura 4. Funcionamento de uma DHFC.

Figura 5. Esquema MEA de uma célula à combustível

Figura 6. Difractogramas de DRX dos eletrocatalisadores

Figura 7. Curvas de Polarização a 60 °C

Figura 8. Curvas de Potência a 60 °C

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação de FC's

Tabela 2. Materiais e equipamentos utilizados

Tabela 3. Valores utilizados para síntese dos eletrocatalisadores referentes as três proporções

Tabela 4. Massa de catalisador e volume de Nafion[®] para tintas

Tabela 5. Dados obtidos pela análise de EDX.

Tabela 6. Parâmetros estruturais dos catalisadores Pd₇₈Cu₂₂/C e Pd₄₅Cu₅₅/C

Tabela 7. Parâmetros estruturais dos catalisadores Pd₇₈Cu₂₂/C e Pd₄₅Cu₅₅/C

Sumário

1. Referencial Teórico	10
1.1 Demanda Energética	10
1.2 Visão Geral de Células a Combustível	10
1.2.1 Células à Combustível de Hidrazina Direta	14
1.3 Eletrocatalisadores de Paládio	16
2. Objetivos	18
3. Materiais e Métodos	19
3.1 Produtos Utilizados	19
3.2 Síntese dos Eletrocatalisadores	20
3.3 Preparo da Tinta	20
3.4 Montagem da Célula a Combustível	21
4. Resultados e Discussão	23
4.1 Caracterização Físico- Química dos Catalisadores	23
4.1.1 Análise Qualitativa	23
4.1.1 Análise Quantitativa	25
4.2 Testes em Célula Unitária	26
5. Conclusão	29
6. Referências Bibliográficas	30

REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Demanda Energética

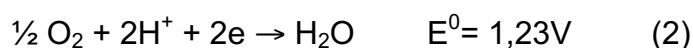
O uso de energias renováveis vem aumentando consideravelmente nos últimos anos devido ao aumento considerável do consumo de energia elétrica, o qual vem esgotando os recursos energéticos fósseis.¹ Em somatório, a utilização destes combustíveis com origem fóssil propicia alguns problemas como poluição ambiental, contribuição para o efeito estufa e aquecimento global.^{1,2}

Outro inconveniente de matriz energética fóssil são seus custos. O preço do petróleo muda de acordo com a economia atual dos países produtores, os quais vivem em uma constante situação sócio-política instável. Para diminuir ou quase erradicar emissões de gases oriundas de combustíveis, conseguir preços mais acessíveis e melhorar a atmosfera do nosso ambiente, novas tecnologias vêm sendo estudadas.³ O frequente estudo para a busca de energias renováveis nos levou à descoberta da tecnologia de células a combustível (*Fuel Cells* –FC).⁴

1.2. Visão Geral das Células a Combustível

Com a assistência de um galvanômetro, William R. Grove conseguiu detectar energia elétrica da primeira célula a combustível montada, que na época era conhecida como bateria voltaica. Naquela época, por volta de 1839, Grove fez o uso de eletrodos de platina e de ácido sulfúrico como eletrólito.⁵

O princípio básico da célula de Grove é a eletrolise reversa da água gerando energia elétrica a partir de O_2 e H_2 . Os dois eletrodos de platina estavam em contato separadamente com gás oxigênio e hidrogênio e, quando a corrente passava pelos eletrodos e eletrólito, levava à formação de água pelos gases. Este experimento pode ser visto facilmente como reações de oxidação e redução nas quais o hidrogênio sofre oxidação e o oxigênio sofre redução. As semi-reações de oxidação (equação 1), regida pelo potencial padrão de hidrogênio, e redução (equação 2) estão expressas a seguir, onde a reação global (equação 3) mostra a formação de água como produto final.



Uma célula a combustível pode ser definida como “um reator eletroquímico que, continuamente, converte energia química em energia elétrica (e calor), a medida que haja

combustível e comburente disponíveis”.^{4,5} A comparação de uma célula combustível com uma bateria pode ser feita lembrando sempre que as duas produzem energia, porém quando se trata de baterias a produção de energia se limita a quantidade de reagente disponível dentro desta, enquanto uma célula à combustível produz energia enquanto houver espécies que possam ser oxidadas ou reduzidas.^{6,7}

Com estudos baseados na célula de Grove, as reações das células combustíveis atuais podem ser ditas como de oxidação e redução do combustível e comburente, respectivamente. Um esquema básico de uma célula pode ser descrito como: ânodo, eletrólito e cátodo.^{4,8} A Figura 1 mostra um esquema geral de uma célula.

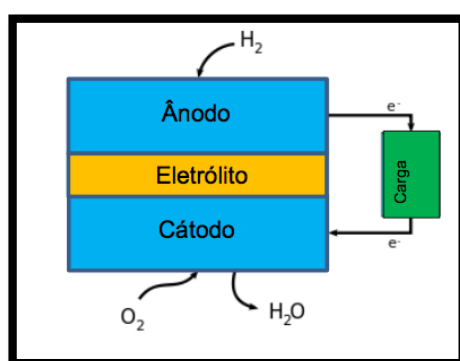


Figura1. Esquema básico de célula a combustível¹⁵

Além do fluxo de carga externa, há também um fluxo de cargas iônicas entre os dois eletrodos passando pelo eletrólito. Este tem como função principal melhorar a condução dessas espécies iônicas e, a partir do tipo de eletrólito utilizado, pode ser feita uma classificação de tipos de célula a combustível, bem como seu modo de operação.^{9,10}

A classificação existente de células a combustível se dá pelo tipo de eletrólito utilizado e consequentemente pela espécie de íons que por ali fluem. O tipo de eletrólito também leva a faixa de temperatura de operação da célula, obtendo assim outro grupo de classificação, podendo ser de baixa, média ou alta temperatura.^{2,4}

Com base nestes parâmetros existem cinco grandes grupos de células a combustível, que são: células a combustível alcalinas (AFC), membrana polimérica (PEMFC), células a combustível de ácido fosfórico (PAFC), células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC), células a combustível de óxido sólido (SOFC), também conhecidas como cerâmicas. A Tabela 1 resume os tipos de FC's existentes e suas características; a Figura 2 mostra em resumo os íons de transporte respectivos de cada tipo de FC.

Tabela 1. Classificações das células a combustível²

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

Neste trabalho daremos ênfase às células do tipo PEMFC, que foi utilizada para a realização da parte experimental. O modelo básico de um PEMFC é composto por dois eletrodos que estão separados por uma membrana (polímero eletrólito) condutora de íons.¹¹

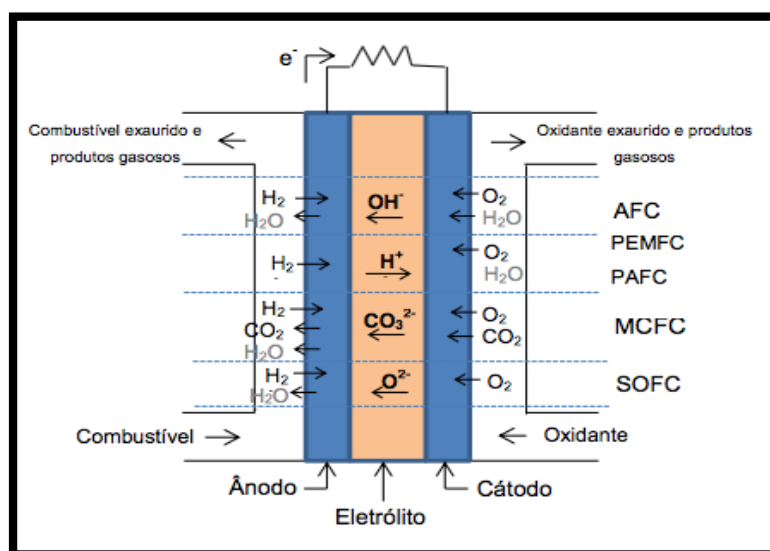


Figura 2. Esquema dos principais tipos de FC's e seus respectivos íons de transporte e gases reagentes¹²

A PEMFC é constituída de 3 componentes principais: camada de difusão, camada catalítica (eletrodos) e membrana do eletrólito. Por consequência, dentro de uma única célula

a combustível, há dois eletrodos (cátodo e ânodo), e, entre eles, o eletrólito. A denominada MEA (*membrane-electrode assembly*, em inglês) é o conjunto formado pela membrana eletrólito e as camadas de difusão e catalítica. Um esquema está mostrado na Figura 3, exemplificando os componentes de uma PEMFC^{12,13}.

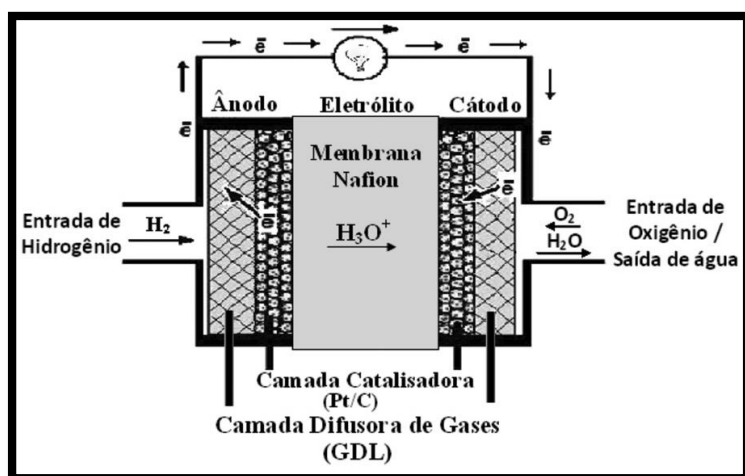


Figura 3. Esquema de uma PEMFC¹¹

Serão discutidos brevemente os 3 componentes principais da célula PEMFC¹⁰:

Eletrólito: A principal função de um eletrólito componente é a condução iônica do cátodo para o ânodo e vice-versa; tal transporte também é um fator fundamental nas PEMFC. A fim de desempenhar seu papel de forma confiável em uma PEMFC, a membrana eletrólito deve possuir alta condutividade protônica, ser impermeável a gases e combustíveis líquidos e transportar água de maneira equilibrada e ser um isolante elétrico.

A impermeabilidade de um eletrólito (com exceção da água) é necessitada para evitar o fenômeno do *crossover* (cruzamento do combustível), que é a passagem dos reagentes da célula pela membrana do eletrólito, o qual diminui a eficiência da célula. A presença de água, entretanto, é de extrema importância já que esta auxilia no transporte de íons pela membrana. Portanto, é também importante que a membrana esteja sempre hidratada.

Camada Catalítica (CL): A camada catalítica é onde acontecem as reações eletroquímicas para a geração de energia. Os combustíveis e gases ao entrarem em contato com CL sofrem oxidação ou redução, com menores energias de ativação devido ao catalisador. Esta camada é composta de partículas de catalisador, no caso deste estudo são nanopartículas de Pd-Cu, e geralmente é suportada em carbono.

A CL é responsável pelas principais reações da PEMFC, e também, pelo desempenho da célula. Deve-se levar em consideração também a degradação da CL, como a aparição de

CO devida a oxidação do suporte de carbono. Algumas características, como número de sítios ativos, transporte de prótons, condução de combustíveis líquidos, e boa condutividade elétrica, podem ser controladas pela morfologia da CL.

Camada Difusora: A camada de difusão (DL, *diffusion layer*) é o primeiro componente com o qual os gases reatantes têm contato, excluindo os canais de distribuição dos gases que ligam o abastecimento externo ao interior da célula. A DL é geralmente formada por papel ou tecido de carbono, e possui funções e propriedades que são essenciais para o funcionamento da PEMFC, como o auxílio na distribuição de gases e líquidos (combustíveis líquidos). É por isso que deve ser porosa o suficiente para que esses gases e líquidos fluam sem problemas. A DL também auxilia na remoção da água produzida e acumulada no MEA, a fim de evitar o encharcamento da célula. E por fim, a DL impõe suporte mecânico para a CL e a membrana, protegendo-os da pressão imposta pelos gases de entrada. Dessa forma, a ela deve ser feita de um material que não deforme substancialmente após horas de operação.¹²

1.2.1 Células à Combustível de Hidrazina Direta

As PEMFCs são adequadas para uso em veículos e eletrodomésticos, já que o eletrólito é um sólido com alta condutividade protônica e a densidade de potência é alta a baixa temperatura de operação. Para se ter facilidade no manuseio destes equipamentos é interessante que o líquido combustível também possua uma alta densidade de energia.¹³ Dado esse requisito, estudos de FC's com uso de combustíveis líquidos como o etilenoglicol, o boro-hidreto de sódio e a hidrazina, mostram resultados promissores.¹⁴ A Figura 4 apresenta um esquema básico de uma célula a combustível de hidrazina direta.

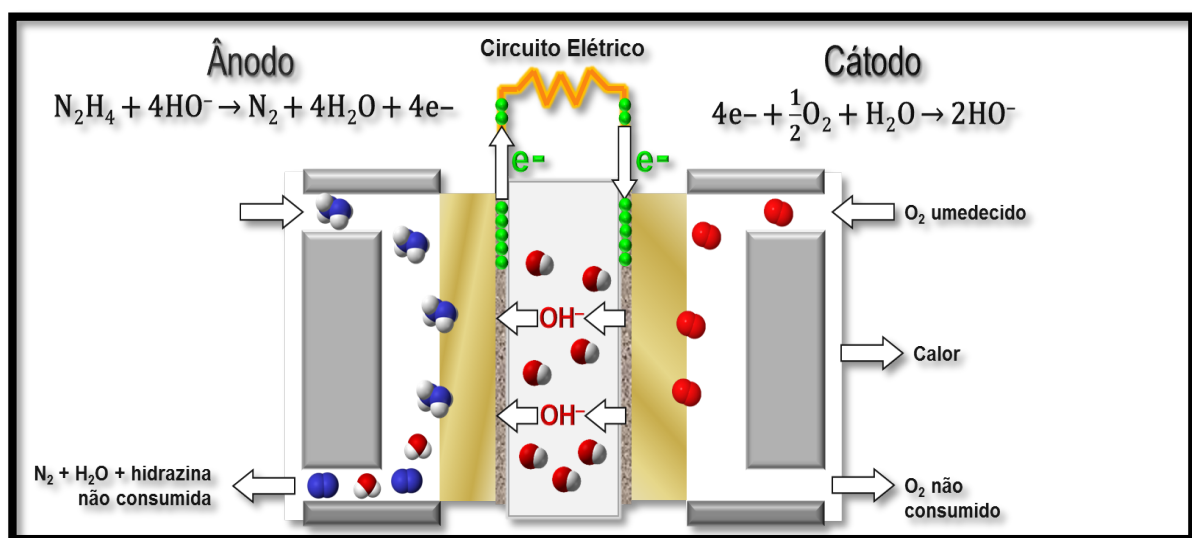
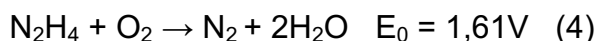
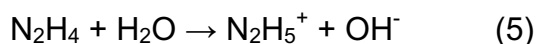


Figura 4. Funcionamento de uma DHFC.

O estudo da hidrazina como combustível para FC's em meio alcalino começou por volta dos anos 60.¹⁴ A hidrazina (N₂H₄) é um composto com elevado teor de hidrogênio tendo assim uma maior capacidade de armazenamento de hidrogênio do que o borohidreto de sódio, e esta é equivalente à do metanol. Quando a hidrazina é utilizada como combustível para alimentar o DHFC, apenas o nitrogênio e a água serão formados como mostrado na reação 4:



O nitrogênio e a água podem ser liberados diretamente para o ar sem prejudicar o meio ambiente, e o nitrogênio como matéria-prima para a síntese de hidrazina pode ser facilmente obtido a partir do ar. A hidrólise da hidrazina é conhecida pela equação a seguir:



É possível que o fenômeno do *crossover* ocorra quando íons N₂H₅⁺ são transferidos do ânodo para o cátodo, e esta transferência pode prejudicar a eficiência da célula à combustível. Yin *et al.*¹³ propuseram adição de NaOH na solução de hidrazina que serviria de combustível para a célula, como modo de diminuir a hidrólise e, conseqüentemente, cessar o *crossover*. Neste estudo foi comprovado que a adição deste pode melhorar o desempenho da célula.

As células de combustível da hidrazina são ideais na medida em que não emitem gases com carga prejudicial ao meio ambiente, como o CO₂, e podem gerar alta tensão como sistema de célula de combustível direta.¹⁵ A ausência de átomos de carbono na hidrazina tem como resultado a não produção de espécies que possam envenenar os eletrocatalisadores como CO e produtos de oxidação incompleta de moléculas de carbono.¹⁶ Como combustível possui outras vantagens: matéria prima inesgotável, material reutilizável, baixo custo e sua síntese é simples.

Outra característica marcante da hidrazina é sua toxicidade.^{13–15} Quando em relação à montagem da célula a combustível, a alta toxicidade da hidrazina deve ser levada em consideração durante o projeto do sistema afim de evitar qualquer contato com o combustível. Uma alternativa para não enfrentar a toxicidade da hidrazina é o uso da hidrazina monohidratada. Esta tem ponto de ebulição maior sendo assim menos volátil, o que acarreta na diminuição de emissão ao ar. A hidrazina tem classificação 2B de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), sendo o mesmo da gasolina, de forma que não exige maiores cuidados dos quais já são feitos para combustíveis comuns.¹⁷

A célula de combustível de hidrazina direta (DHFC) demonstra uma força motriz elétrica maior (EMF) de 1,61 V, que é próxima da DBFC (1,64 V) e superior à da DMFC (1,21 V).

Yamada *et al.*¹⁵ conseguiram gerar uma tensão celular maior com a DHFC com membrana trocadora de prótons. Em comparação a DMFC, a célula de hidrazina foi capaz de gerar o dobro de tensão mesmo tendo área de superfície catalítica e temperatura de operação menor.

Por trabalhar a baixas temperaturas, este tipo de célula necessita de catalisadores geralmente produzidos a base de platina presentes no ânodo e cátodo, para realização das reações de oxidação e redução, configurando um sistema de catálise heterogênea.

A hidrazina possui uma capacidade de se oxidar na superfície de diferentes metais. Esta capacidade abrange uma série de tipos de catalisadores que podem vir a ser estudados, os quais podem ser obtidos pela combinação de diversos elementos para formação de novas ligas.¹⁷ No presente estudo serão estudados catalisadores bimetálicos de Pd-Cu suportados em carbono.

1.3 Eletrocatalisadores de Paládio (Pd)

Na oxidação eletroquímica da hidrazina, o eletrocatalisador é um material fundamental. O paládio vem sendo estudado para uso em catalises heterogêneas.¹⁸ O estudo do Pd se deu mais aprofundado devido ao alto custo do uso dos catalisadores de platina, que mesmo associados com metais de transição do primeiro período, ainda assim continuavam caros.¹⁹ A eficiência dos catalisadores de paládio depende basicamente de sua forma e tamanho; partículas menores geralmente demonstram melhores resultados do que aquelas com tamanho maiores, devido a sua área de contato superficial.¹⁶

A atividade catalítica do Pd pode ser aumentada com alterações de morfologia, uso de suportes específicos quanto ao tipo do catalisador, e também, ao fazer mudança na estrutura. Por sua raridade e alto custo, alguns materiais à base de carbono, que tenham alta condutividade e resistência, são utilizados como transportadores para reduzir a quantidade utilizada do metal (Pd).¹⁸

Catalisadores de Pd/C sintetizados pelo método de redução com NaBH₄ apresentam partículas um pouco maiores em virtude da tendência de aglomeração destas partículas. Entretanto, Liang *et al.*¹⁶ obtiveram sucesso com a síntese de seus catalisadores pelo método de redução do NaBH₄ com o uso do ácido etilendiamino-tetrametileno fosfônico (EDTMP). As respostas eletroquímicas mostraram um bom desempenho catalítico para a oxidação da hidrazina.

Yin *et al.*¹⁹ também obtiveram sucesso com a resposta de seus catalisadores bimetálicos de Pd. O tamanho das partículas dos catalisadores monometálicos e bimetálicos foram

semelhantes, porém foram os bimetálicos que apresentaram uma maior atividade de oxidação.

Nos últimos 15 anos, os catalisadores de liga bimetálicos de Pd foram colocados em estudo. Este alerta a este tipo de catalisador, misturado com metais de transição não nobres, é devido à evolução das atividades catalíticas comparado ao catalisador monometálicos de Pd, mas também sobre a redução de custo.^{13,16,18–20}

É notório que catalisadores bimetálicos são melhores em atividades e estabilidade catalítica dos que os monometálicos, portanto, a liga metálica é uma alternativa de catalisador econômico e com um bom desempenho. O paládio mostra uma cinética de eletrodo rápida e um bom desempenho de potência e uma comparação relativamente barata com a platina.²⁰

Recentes estudos mostram que, para a eletrooxidação de hidrazina, o Pd demonstra ótima atividade como resposta; e ainda são inativas na autocomposição de hidrazina. Em meio alcalino, além de Pt e Pd, estudos mostraram atividade catalítica de outros metais como Rh, Ru, Au, Ag e metais comuns como Cu, para oxidação eletroquímica da hidrazina, com resultados demonstrados na célula unitária.¹⁴

OBJETIVOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso apresenta como objetivo a preparação de eletrocatalisadores a base de Pd e Cu em diferentes proporções e seu teste em uma célula unitária alimentada com hidrazina.

Para alcançar este objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos parciais:

- Desenvolvimento de um processo de síntese dos eletrocatalisadores.
- Caracterização físico-química dos catalisadores preparados.
- Teste na célula unitária alimentada com hidrazina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Serão descritos os equipamentos, reagentes, procedimentos e técnicas para a realização da parte experimental deste TCC.

3.1 Produtos Utilizados

A Tabela 2 recolhe todos os materiais utilizados no trabalho.

Tabela 2. Materiais e equipamentos utilizados

Material/ Equipamento	Função	Registro	Pureza
Água Mili-Q	Solvente	Equipamento Milipore	Ultrapura (condutividade abaixo de 1,7 $\mu\text{S/cm}$)
Álcool Isopropílico	Solvente	Dinâmica [®]	99,5%
Borohidreto de Sódio (NaBH_4)	Agente Redutor do Cobre	Neon [®]	98%
Camada Difusora	Suporte catalítico		-
<i>Carbon Black</i>	Suporte para complexo do catalisador	Vulcan XC- 72	-
Catalisador comercial de Platina	Ânodo da célula	<i>Premetek Co.</i>	-
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fonte de Cobre	Vetec [®]	98%
Hidrazina	Combustível	Aldrich [®]	98%
Hidróxido de Potássio (KOH)	Fonte de OH	Mallinckrodt [®]	87,8%
KPdCl_4	Fonte de Paládio	Aldrich [®]	98%
Membrana PBI	Eletrólito	Dapozol [®]	-
Solução de Nafion 5%	Eletrólito	<i>Ion Power</i>	-

3.2 Síntese dos catalisadores PdCu/C

O primeiro passo para a realização desta parte do trabalho foi a síntese dos eletrocatalisadores. Foram sintetizados catalisadores de PdCu/C em três proporções nominais diferentes: Pd₂₅Cu₇₅, Pd₅₀Cu₅₀ e Pd₇₅Cu₂₅. Todos os eletrocatalisadores foram preparados com 20% de massa metálica e pelo método de redução com NaBH₄.¹⁷

Para os três, a síntese prosseguiu o mesmo procedimento. Em um béquer de 400 mL foram adicionados 80 mL de H₂O mili-q e 20 mL de álcool isopropílico. Em seguida, foram adicionados à solução a massa referente de K₂PdCl₄ e de CuCl₂.2H₂O. O sistema foi mantido sob agitação até a total dissolução do K₂PdCl₄ e do CuCl₂.2H₂O. Posteriormente, uma quantidade de carbono foi adicionada à solução, a mistura resultante foi então mantida sob ultrassom por 10 minutos para a total dispersão do carbono. Após esse período, a dispersão foi novamente levada à agitação, e a ela foi adicionada de uma só vez, uma solução redutora preparada da seguinte forma: 50 mL de H₂O ultrapura mais a massa referente de NaBH₄. A dispersão foi então mantida sob agitação por mais 1 h. Após agitação, a dispersão foi filtrada à vácuo e lavada com 4 L de H₂O mili-Q. O material obtido foi seco em estufa a 70 °C por 5 horas. Na sequência, o material foi macerado e mantido em frasco de vidro.

As massas de KPdCl₄ e de CuCl₂.2H₂O utilizadas variam de acordo com a proporção da liga metálica, bem como a massa de NaBH₄ e de carbono. Os valores reais utilizados estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores utilizados para síntese dos eletrocatalisadores referentes as três proporções

Catalisador	KPdCl ₄ (g)	CuCl ₂ .2H ₂ O (g)	NaBH ₄ (g)	Carbon Black (g)
Pd ₂₅ Cu ₇₅	0,0866	0,1380	4,074	0,3200
Pd ₅₀ Cu ₅₀	0,1509	0,0806	3,5620	0,3209
Pd ₇₅ Cu ₂₅	0,2011	0,0358	3,1670	0,3217

3.3 Preparo da tinta para a camada catalítica

Para o preparo da tinta a ser utilizada no ânodo e cátodo da célula à combustível foram preparadas uma para cada catalisador. Foram pesadas as quantidades de catalisador referentes a carga de Pd por cm² desejada. Algumas gotas de H₂O mili-Q foram adicionadas para evitar a incandescência do material, e logo após adiciona-se uma solução de Etanol/Nafion[®] (95%/5% - VV) na quantidade que atinja 10% de Nafion[®] em relação a massa do catalisador mais a massa do Nafion[®]. Adicionou-se álcool isopropílico à mistura de modo

que se possa homogeneizá-la e levá-la ao ultrassom por 10 minutos. A mistura foi mantida em estufa a 70 °C até a evaporação do álcool isopropílico.

Neste trabalho a carga utilizada foi de 0,5 mg/cm² em um eletrodo com área de 4cm². A Tabela 4 mostra as quantidades de Paládio e a quantidade de solução de *Nafion*[®] utilizadas. Posteriormente à remoção do álcool, a mistura da tinta foi macerada com o auxílio de um bastão de vidro até virar um pó novamente. Logo após cinco gotas de água ultrapura e 3 gotas de álcool isopropílico foram adicionadas à tinta e a mistura ficou sob ação do ultrassom por 10 minutos. Foi sucedido o procedimento de pintura na membrana difusora com auxílio de pinça e pincel.

Tabela 4. Massa de catalisador e volume de *Nafion*[®] para tintas

Catalisadores	Pd₂₅Cu₇₅	Pd₅₀Cu₅₀	Pd₇₅Cu₂₅
Massa de Pd (mg)	27,91	15,97	11,99
Volume solução <i>Nafion</i> [®]	5 gotas	4 gotas	3 gotas

Em relação ao preparo da tinta a ser utilizada no cátodo foram pesados 20 mg de um catalisador comercial de platina e logo após foram adicionadas 4 gotas da solução de *Nafion*[®] 5%. Este procedimento foi igual para a pintura dos 4 cátodos.

3.4 Montagem da célula à combustível

A montagem da FC se deu pelo modo MEA, representado pela Figura 5. O MEA foi alojado entre placas de grafite responsáveis pela entrada, saída e distribuição de combustível e de oxigênio. As placas de grafite contêm ainda orifícios para entrada de termopar e um conjunto de resistências que permite o controle da temperatura da célula.

O eletrólito utilizado foi polibencimidazol (PBI) impregnado com KOH, com dimensões de 4 cm x 4cm. A membrana PBI foi mantida em uma solução 4 mol L⁻¹ de KOH durante uma semana, para total impregnação do KOH. A camada catalítica do cátodo foi preparada com o catalisador comercial de platina, enquanto a camada do ânodo foi preparada com os catalisadores sintetizados neste estudo.

As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre a camada difusora com auxílio de um pincel até a total transferência da carga catalítica, ou seja, o uso de toda tinta fabricada. Após a secagem, o conjunto de camada catalítica e eletrólito foram levados a prensagem a quente à 80 °C por 3min, e pressão de duas toneladas.

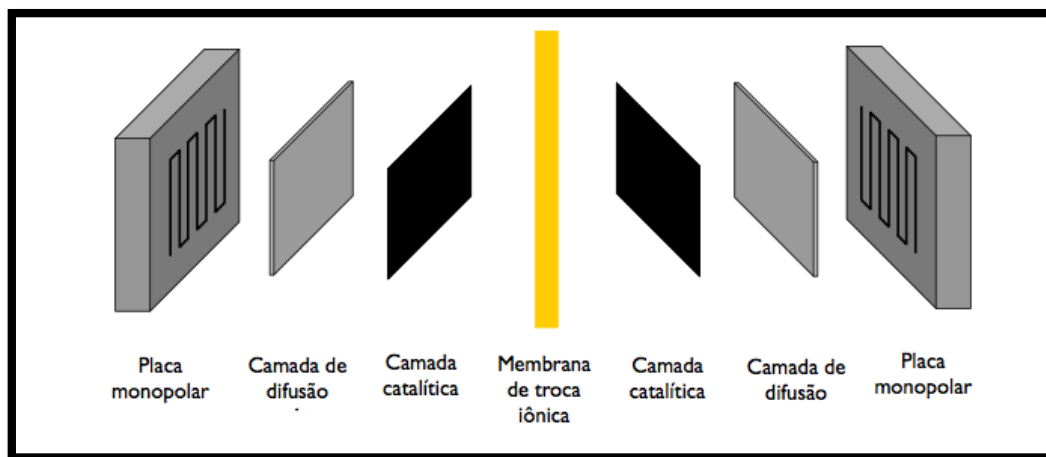


Figura 5. Esquema MEA de uma célula à combustível^[17]

A avaliação do desempenho das células unitárias e a eficiência dos eletrocatalisadores foram feitas por curvas de polarização, com a temperatura da célula à 60 °C, que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

4.1.1 Análise Qualitativa

Para a caracterização dos catalisadores sintetizados posteriormente foram realizadas análises de EDX e DRX. A técnica de EDX aponta a composição dos catalisadores a partir dos raios-X emitidos pela amostra depois da incidência de uma radiação eletromagnética, sendo assim possível determinar sua estrutura. A Tabela 5 apresenta os dados obtidos pela análise de EDX.

Tabela 5. Dados obtidos pela análise de EDX.

Eletrocatalisador	Carga de Carbono (%)	Carga Metálica (%)	Razão atômica Pd:Cu	
			Nominal	EDX
Pd/C	77	23	----	----
Pd ₇₅ Cu ₂₅ /C	81	19	75:25	78:22
Pd ₅₀ Cu ₅₀ /C	78	22	50:50	45:55
Pd ₂₅ Cu ₇₅ /C	82	18	25:75	31:69
Cu/C	86	14	----	----

Em função dos dados apresentados, pode ser observado uma certa diferença entre os valores nominais e os obtidos. Em geral, os valores obtidos são relativamente próximos dos nominais, com a exceção dos materiais com uma carga maior de Cu. Como será depois evidenciado pelas análises de DRX, o Cu se depositou maioritariamente na forma de óxido de cobre. É possível que estes óxidos apresentem certa dificuldade na deposição sobre o suporte de C, reduzindo-se, portanto, a fração de metal nos catalisadores preparados.

A caracterização por análise de difração de raios- X (DRX) nos dá como resultado o tamanho médio de cristalitos presentes, o grau de liga bimetálica, no caso deste estudo Pd-Cu, o grau de cristalinidade e a orientação destes cristais. Os difratogramas obtidos estão representados na figura 6.

Uma análise qualitativa pode ser obtida pela leitura dos picos obtidos. Em todos os difratogramas apresentados, os picos que aparecem em torno de 25° são referentes ao carbono do suporte dos catalisadores.¹⁷ Analisando o catalisador de cobre puro (Cu/C) há a presença dos dois picos característicos de óxido cúprico, à 35,6° e 38,8° respectivamente.²¹

O catalisador Pd₃₁Cu₆₉ também apresenta estes dois picos característicos do óxido de cobre, porém não é possível visualizar picos característicos da estrutura de paládio. Isto impede a avaliação da quantidade de liga Pd-Cu formada. Entretanto, a confirmação da presença de paládio na estrutura se dá pelo resultado da proporção atômica dos metais apresentada na tabela de EDX. É possível que, por estar em menor quantidade, o Pd esteja

mais disperso na estrutura e que seus tenham se sobrepostos ao do cobre. Isto indica que o Pd presente na amostra deve depositar-se sobre a superfície do suporte na forma amorfa.

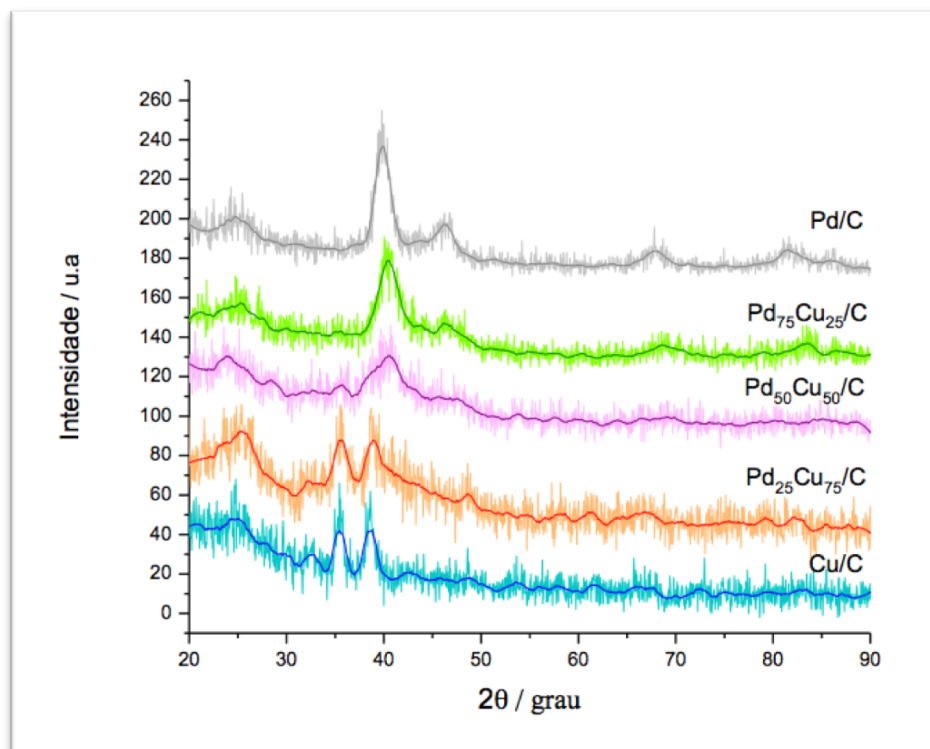


Figura 6. Difratogramas de DRX dos eletrocatalisadores

O catalisador de proporção $\text{Pd}_{45}\text{Cu}_{55}$ ainda apresenta os picos do óxido de cobre. No entanto, estes aparecem com intensidades menores e um destes aparece junto com o pico (111) característico do Pd, formando um alargamento. Há a presença de deslocamento do pico (111) para ângulos maiores sendo assim possível prever a formação da liga metálica.

Analisando o $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_{22}$ é possível observar que ele possui características muito parecidas com o catalisador de paládio puro (Pd/C). O pico (111) referente à estrutura FCC também apresenta deslocamento, indicando formação de liga. O cobre presente nesta amostra também está na sua forma de óxido e por estar em pequenas quantidades os picos referentes a estrutura não aparecem no difratograma de DRX. É possível especular que os catalisadores que apresentam maiores proporções de paládio na liga possuem uma maior cristalinidade.

Nas amostras de Pd/C, é possível observar os picos correspondentes aos diferentes arranjos cristalinos da estrutura cúbica de face centrada do Pd (fcc), Pd (111) a $39,9^\circ$, Pd (200) a $46,2^\circ$, Pd (220) a $67,8^\circ$ e Pd (311) a $82,3^\circ$. De forma geral, quando o Cu é adicionado na formulação do catalisador, observa-se um deslocamento dos picos para ângulos maiores, o que é indicativo da formação de liga entre ambos os metais.

4.1.2 Análise Quantitativa

Uma aproximação possível para avaliar o grau de liga pode ser feita a partir da aplicação da lei de Vegard, caso exista a formação de solução sólida entre os dois metais em alguma faixa de composição do material bimetálico. No caso dos materiais PdCu, na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos mostrando a formação de ligas com composições Pd₅₀Cu₅₀, com um parâmetro de rede de 0,3766 nm, Pd₄₀Cu₆₀ com um parâmetro de rede de 0,375 nm, e finalmente Pd₂₅Cu₇₅, com um parâmetro de rede de 0,3722 nm.²² Uma representação gráfica da proporção de Cu frente ao parâmetro de rede permite encontrar uma relação linear entre ambos os parâmetros. A equação 6 demonstra a existência de uma relação linear entre o parâmetro de rede e a quantidade de Cu na liga, o que indica que esta se ajusta à lei de Vegard.

$$\text{Parâmetro de rede} = 0,389 - 0,0232 \times \text{Fração de Cu na liga} \quad (6)$$

A partir desta equação, é possível estimar a fração de Cu na liga Pd-Cu. Para isto é necessário estimar o parâmetro de rede dos catalisadores. Para a estimação deste parâmetro é necessário primeiro identificar as posições dos picos do Pd nos catalisadores bimetálicos. Em função da fraqueza do sinal, a análise será focada nos catalisadores Pd₇₈Cu₂₂/C e Pd₄₅Cu₅₅/C, onde é possível visualizar com mais clareza o sinal do pico do Pd (111). Os centros destes picos se encontram para ângulos 2θ de 40,5 e 40,6°, respectivamente. Através da aplicação da lei de Bragg (equação 7), é possível encontrar o espaçamento entre os planos cristalino (d), sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente (K_α do Cu, 0,15046 nm) e θ o ângulo de difração.

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (7)$$

Uma vez determinado o valor do espaçamento entre os planos cristalinos, é possível calcular o parâmetro de rede (a) através da equação 8, onde h, k e l são os respectivos índices de Miller.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \quad (8)$$

A partir desta equação é possível estimar os parâmetros de rede dos catalisadores anteriores, cujos resultados se recolhem na Tabela 6. Como pode ser observado, há formação de liga no caso dos catalisadores estudados, cujas composições respectivas são Pd₈₅Cu₁₅ e Pd₈₁Cu₁₉. Em função desta composição, é possível calcular a porcentagem de Cu que se encontra ligado ao Pd, um 68% no primeiro catalisador e um 34% no segundo. Embora não haja evidência do estado do segundo metal, seja na forma de Cu metálico segregado ou óxido

de cobre amorfo, é muito provável que, em função do surgimento dos picos do óxido de cobre nas amostras com uma fração maior deste metal, este se encontre na forma de óxido.

Tabela 6. Parâmetros estruturais dos catalisadores Pd₇₈Cu₂₂/C e Pd₄₅Cu₅₅/C

Catalisador	Posição do pico do Pd (111) / °	d/ nm	a /nm	Fração de Cu na liga Pd-Cu	Fração de Cu formando parte da liga
Pd ₇₈ Cu ₂₂ /C	40,5	0,2226	0,3856	0,15	0,68
Pd ₄₅ Cu ₅₅ /C	40,6	0,2220	0,3845	0,19	0,34

A partir dos difratogramas também é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos (t) formados através da equação de Scherrer (Equação 9), onde K é um parâmetro que depende da geometria do cristal, adotando um valor de 0,9 para cristais esféricos e β é a largura à meia-altura do pico de difração.

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (9)$$

Como nos casos dos cálculos dos parâmetros, o tamanho médio do cristalito será estimado para os catalisadores de Pd/C, Pd₇₈Cu₂₂/C e Pd₄₅Cu₅₅/C. A aplicação da equação de Scherrer aos diferentes catalisadores resulta nos tamanhos apresentados na Tabela 7. No caso do catalisador Pd₃₁Cu₆₉/C, pode especular-se com tamanhos de cristalito médio do Pd abaixo de valores detectáveis do difratômetro de raios-X, tipicamente abaixo de 2 nm.

Tabela 7. Tamanho de partícula dos catalisadores Pd₇₈Cu₂₂/C e Pd₄₅Cu₅₅/C

Catalisador	t / nm
Pd/C	4,3
Pd ₇₈ Cu ₂₂ /C	3,0
Pd ₄₅ Cu ₅₅ /C	2,4

Como pode ser observado, em todos os casos foram obtidos catalisadores com tamanhos de cristalito nanométricos, adequados para sua aplicação na eletrocatálise.

4.2 Testes em Célula Unitária

Os testes com células de combustível foram realizados a 60 °C utilizando Pd/C, Pd₃₁Cu₆₉/C, Pd₄₅Cu₅₅/C, Pd₇₈Cu₂₂/C e Cu/C como catalisadores de ânodo e um catalisador comercial de platina no cátodo. As Figuras 7 e 8 mostram as curvas de polarização e densidade de potência respectivamente.

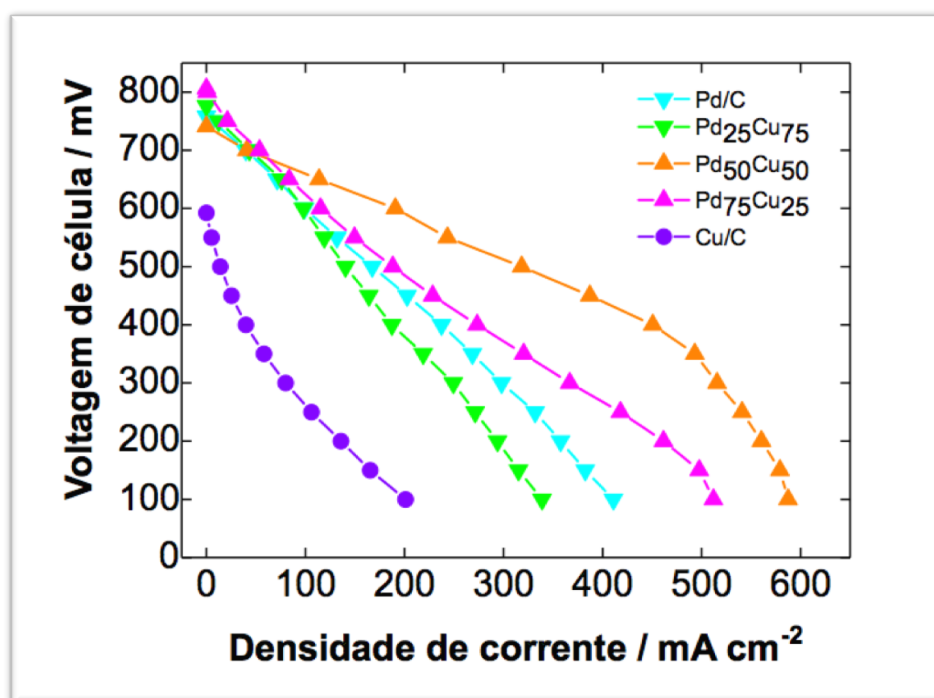


Figura 7. Curvas de Polarização a 60 °C

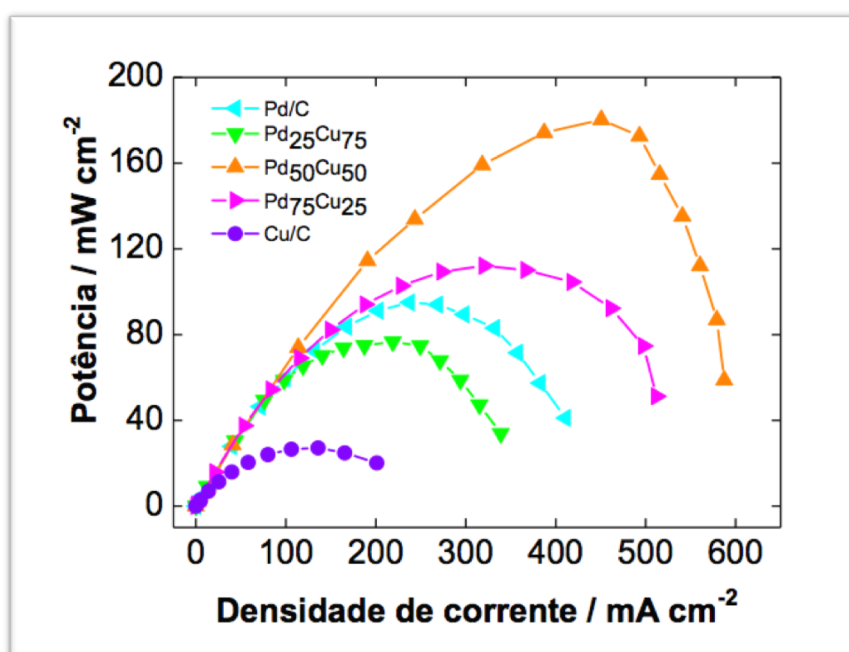


Figura 8. Curvas de Potência à 60 °C

De forma geral todos os catalisadores de Pd ou de liga Pd-Cu apresentarem desempenho melhor que os catalisadores monometálicos. Estes resultados já foram evidenciados em outros trabalhos similares realizados na literatura.²³ Um resultado muito interessante é a atividade apresentada pelo óxido cúprico para a oxidação de hidrazina. Até onde foi realizado o levantamento bibliográfico, apenas dois trabalhos relatam a atividade catalítica intrínseca do óxido de cobre para a eletrooxidação de hidrazina.^{24,25}

Na análise do desempenho dos materiais bimetálicos, é evidente uma melhora significativa do desempenho para as composições Pd₇₈Cu₂₂/C e Pd₄₅Cu₅₅/C comparado ao catalisador de Pd/C. No caso do catalisador Pd₃₁Cu₆₉/C, a performance é inferior ao Pd/C, na linha do Cu/C. Este queda do desempenho pode ser atribuída a um excesso de CuO na superfície das nanopartículas, cuja atividade para a eletroxidação de hidrazina é inferior ao Pd.

É visto que entre os dois catalisadores restantes Pd₄₅Cu₅₅/C e Pd₇₈Cu₂₂/C, o que apresenta uma melhor performance é o primeiro. Atendendo aos resultados de DRX, há uma pequena diferença na quantidade de Cu na liga, de forma que a composição da nanopartículas que forma a solução sólida Pd-Cu é muito semelhante. No entanto, o Pd₄₅Cu₅₅/C possui uma quantidade maior de Cu com uma fração superior deste na forma de óxido. É possível que o óxido de Cu, ativo para a eletroxidação de hidrazina, auxilie ao paládio, melhorando nesta proporção a atividade global do eletrocatalisador. A oxidação da hidrazina em meio alcalino requer de espécies oxigenadas para permitir a formação de água como subproduto de reação. É possível que o Cu jogue um rol auxiliar, como assim foi confirmado para o óxido de níquel em estudos teóricos de teoria de densidade funcional.²⁶ Um fator que também resulta favorável para a melhora no desempenho eletroquímico é o menor tamanho das nanopartículas para as maiores proporções de Cu, o que aumenta a área superficial disponível e, conseqüentemente, a atividade catalítica.

CONCLUSÃO

No presente estudo, as nanopartículas bimetálicas Pd-Cu suportadas em carbono foram preparadas por método de redução do NaBH_4 e utilizadas como catalisadores de ânodo para a DHFC. As nanopartículas Pd-Cu são dispersas uniformemente no suporte de carbono e obtiveram tamanho médio de 3,2 nm. Entre todos os eletrocatalisadores estudados, $\text{Pd}_{45}\text{Cu}_{55}/\text{C}$ revela o maior desempenho eletroquímico. A densidade de potência máxima de DHFC usando $\text{Pd}_{45}\text{Cu}_{55}/\text{C}$ como catalisador de ânodo e Pt / C como catalisador de cátodo foi de 160 mWcm^{-2} a 60°C . Ao todo, todos os eletrocatalisadores apresentaram desempenhos promissores. O $\text{Pd}_{45}\text{Cu}_{55}/\text{C}$ tem vantagens de alto desempenho e menor custo comparado ao Pd/C. Isto o posiciona como um catalisador de ânodo promissor para a aplicação em células a combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hoel, M.; Kverndokk, S. ;*Resour. Energy Econ.* **1996**, 18, 115.
2. Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. ;*Quim. Nova* **2000**, 23, 538.
3. Difiglio, C. ;*Energy Strateg. Rev.* **2014**, 5, 48.
4. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. ;*Fuel Cells* **2001**, 1, 5.
5. Hoogers, G. *Fuel cell technology handbook*; CRC, 2009.
6. Whittingham, M. S.; Savinell, R. F.; Zawodzinski, T. ;*Chem. Rev.* **2004**, 104, 4243.
7. Gröger, O.; Gasteiger, H. A.; Suchsland, J.-P. ;*J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A2605.
8. Larminie, J.; Dicks, A. *Fuel cell systems explained*; 2nd ed.; J. Wiley, 2003.
9. Gasik, M. In *Materials for Fuel Cells*; Gasik, M., Ed.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2008; pp. 1–5.
10. Wilkinson, D. P.; Zhang, J.; Fergus, J.; Li, X. *Proton exchange membrane fuel cells : materials properties and performance*; 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2010.
11. Fernandes, V. C.; Cunha, E. F. da; Bonifácio, R. N.; Dresch, M. A.; Doubek, G.; Santiago, E. I.; Linardi, M. ;*Quim. Nova* **2012**, 35, 775.
12. Linardi, M. *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*; 1st ed.; Artliber: São Paulo, BR, 2010.
13. Yin, W. X.; Li, Z. P.; Zhu, J. K.; Qin, H. Y. ;*J. Power Sources* **2008**, 182, 520.
14. Serov, A.; Kwak, C. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 98, 1.
15. Yamada, K.; Asazawa, K.; Yasuda, K.; Ioroi, T.; Tanaka, H.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, T. ;*J. Power Sources* **2003**, 115, 236.
16. Liang, Y.; Zhou, Y.; Ma, J.; Zhao, J.; Chen, Y.; Tang, Y.; Lu, T. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2011**, 103, 388.
17. Crisafulli, R. *Preparação de eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e ativação por processos de Dealloying para aplicação na oxidação eletroquímica do Etanol*, Universidade de São Paulo: São Paulo, Brasil, 2013.
18. Zhao, J.; Zhu, M.; Zheng, M.; Tang, Y.; Chen, Y.; Lu, T. ;*Electrochim. Acta* **2011**, 56, 4930.
19. Yin, Z.; Zhou, W.; Gao, Y.; Ma, D.; Kiely, C. J.; Bao, X. ;*Chem. – A Eur. J.* **2012**, 18, 4887.
20. Wang, X.; Kariuki, N.; Vaughey, J. T.; Goodpaster, J.; Kumar, R.; Myers, D. J. ;*J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, B602.
21. Meghana, S.; Kabra, P.; Chakraborty, S.; Padmavathy, N. ;*RSC Adv.* **2015**, 5, 12293.
22. FIZ Karlsruhe Inorganic Crystal Structure Database <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml> (accessed Jul 2, 2017).
23. Behmenyar, G.; Akin, A. N. ;*J. Power Sources* **2014**, 249, 239.
24. Hosseini, S. R.; Kamali-Rousta, M. ;*Electrochim. Acta* **2016**, 189, 45.

25. Bakhsh Raoof, J.; Ojani, R.; Jamali, F.; Reza Hosseini, S. ;*Casp. J. Chem* **2012**, 1, 73.
26. Sakamoto, T.; Kishi, H.; Yamaguchi, S.; Matsumura, D.; Tamura, K.; Hori, A.; Horiuchi, Y.; Serov, A.; Artyushkova, K.; Atanassov, P.; Tanaka, H. ;*J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, H951.